

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05163097
PUBLICATION DATE : 29-06-93

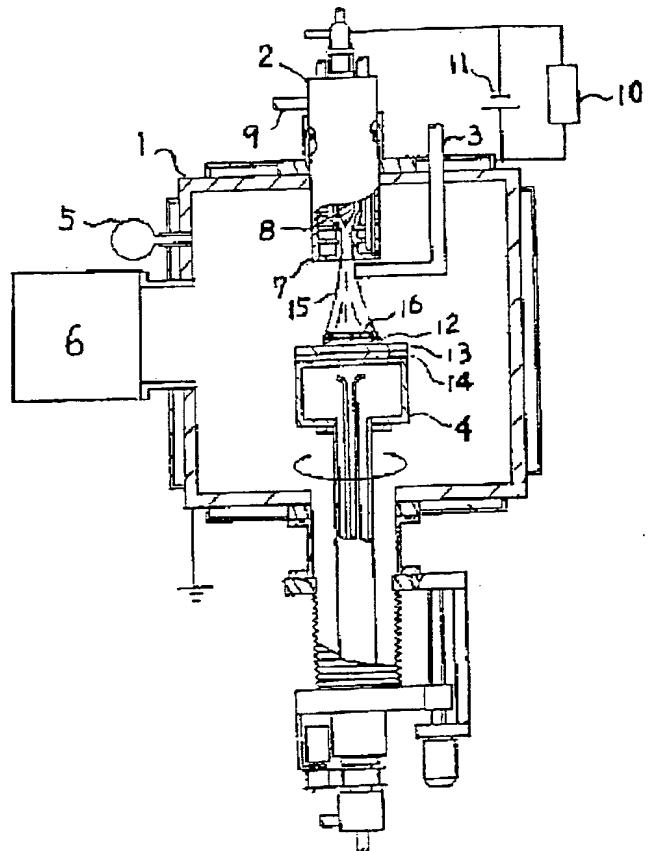
APPLICATION DATE : 11-12-91
APPLICATION NUMBER : 03326225

APPLICANT : HITACHI KOKI CO LTD;

INVENTOR : NOTO NOBUHIRO;

INT.CL. : C30B 29/04

TITLE : METHOD FOR VAPOR SYNTHESIS OF DIAMOND



ABSTRACT : PURPOSE: To efficiently synthesize diamond without changing synthesizing conditions by converting a high-temperature plasma generated by arc discharge in a vacuum into a plasma jet and irradiating the surface of a substrate kept in contact with a solid surface of a water-cooled structure, rotatable and freely movable in the vertical and horizontal directions with the plasma jet.

CONSTITUTION: A plasma generation source 2, a gas introduction pipe 3 capable of supplying an organic compound gas to be a raw material for diamond, a substrate holder 4 of a water-cooled structure, rotatable and freely movable in the vertical and horizontal directions, a vacuum gauge 5 and a gas discharge device 6 are installed in a vacuum chamber 1 of the water-cooled structure. A metal or ceramics are present between the cooled solid surface of the substrate holder 4 and the substrate 12 to control the substrate temperature.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163097

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl.⁵
C 30 B 29/04

識別記号 庁内整理番号
C 7821-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-326225

(22)出願日 平成3年(1991)12月11日

(71)出願人 000005094

日立工機株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72)発明者 能登 信博

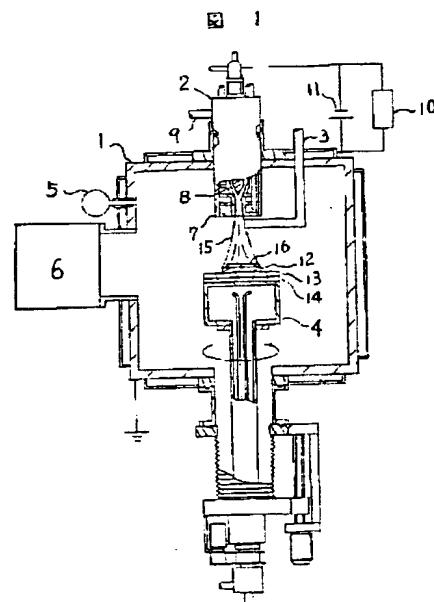
茨城県勝田市武田1060番地 日立工機株式
会社内

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド気相合成法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、真空中でアーク放電により発生させた高温プラズマをプラズマジェットにして、水冷構造で回転かつ鉛直・水平方向へ自在に移動できる固体表面に接触させた基板表面に、前記プラズマジェットを照射することによりダイヤモンドを合成させる方法において、合成条件を変えることなく、効率よくダイヤモンドを合成することを目的としている。

【構成】 水冷構造の真空チャンバー1には、プラズマ発生源2、ダイヤモンドの原料となる有機化合物ガスを供給するガス導入管3、水冷構造で回転かつ鉛直・水平方向に自在に移動できる基板ホルダ4、真空ゲージ5および排気装置6が取り付けられており、前記基板ホルダ4の冷却された固体表面と基板12との間に金属もしくはセラミックスを介在させて基板温度を制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空中で、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスと水素などの還元性ガスからなる混合ガスをアーク放電により高温プラズマ化し、前記高温プラズマから作られるプラズマジェットに有機化合物ガスを供給して、前記プラズマジェットを水冷構造で回転かつ鉛直・水平方向へ自在に移動できる固体表面に接触させた基板表面に照射することによりダイヤモンドを合成させる方法において、

前記固体表面と前記基板との間に、板状の金属もしくはセラミックスを介在させ、前記基板表面にダイヤモンドを合成させることを特徴とするダイヤモンド気相合成法。

【請求項2】 真空中で、水素などの還元性ガスと有機化合物ガスからなる混合ガス、またはアルゴンやヘリウムなどの不活性ガスと前記2種類のガスからなる混合ガスをアーク放電により高温プラズマ化し、前記高温プラズマをプラズマジェットにして、水冷構造で回転かつ鉛直・水平方向へ自在に移動できる固体表面に接触させた基板表面に照射することによりダイヤモンドを合成させる方法において、

前記固体表面と前記基板との間に、板状の金属もしくはセラミックスを介在させ、前記基板表面にダイヤモンドを合成させることを特徴とするダイヤモンド気相合成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アーク放電で発生させた高温プラズマを用いてダイヤモンドを気相合成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは、高硬度で、耐摩耗性、耐薬品性、熱伝導性、半導体特性などに優れた特性を有している。真空中で気相合成されるダイヤモンドは、形状を自在にできることから、幅広い工業的応用が期待されている。ダイヤモンドの気相合成法には、熱フィラメントCVD法、電子衝撃CVD法、直流プラズマCVD法、マイクロ波プラズマCVD法、有磁場マイクロ波プラズマCVD法、燃焼炎法、プラズマジェットCVD法などがある。

【0003】 前記した各種合成方法の中で、直流アーク放電または高周波アーク放電によって数千度の高温状態となるプラズマを発生させ、前記高温プラズマをジェット状にして基板に照射することによりダイヤモンドを合成させるプラズマジェットCVD法は、ダイヤモンド合成に寄与する活性種を高密度に生成できるため、数百μm/hの高速成膜を可能にしている。

【0004】 一方、ダイヤモンドには大気中で700°C、真空中であっても1300°Cを超えて加熱されると黒鉛化する性質がある。また、真空中でのダイヤモンド

合成に適する基板温度は、一般に700~1100°Cとされている。そのため、数千度の高温プラズマを利用するプラズマジェットCVD法では、基板温度を前記温度範囲に設定するために、基板を冷却された固体表面に接触させている。従来、プラズマジェットCVD法における基板温度の制御は、放電電力、ガス流量、プラズマ発生源と基板との距離を変化させることにより行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記プラズマジェットCVD法でダイヤモンドを合成するには、放電電力、ガス組成比、合成時の全圧力、プラズマ発生源と基板との距離を変化させて、最適な合成条件の選定が必要になる。特に、基板温度は、700~1100°Cのダイヤモンド合成に適する温度範囲に設定しなければならない。従来、基板温度は、放電電力、ガス流量、プラズマ発生源と基板との距離を変化させることにより制御されているが、基板の材質やサイズによって冷却された固体表面から基板までの熱抵抗が変化するため、基板によっては基板温度がダイヤモンド合成に適する温度とならない場合があり、その際には合成条件のパラメータを再度選定する必要がある。このため、使用する基板によって合成条件の再選定するという煩雑な作業を行うことになり、更に、基板を移動させながらダイヤモンドを合成する場合にはプラズマジェットの断続照射で成膜速度が遅くなるため、条件の選定までに時間を要するという問題がある。

【0006】 従って、本発明の目的は、プラズマジェットCVD法において基板温度を容易に制御してダイヤモンドを合成できるダイヤモンド気相合成法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、冷却された固体表面と基板との間に板状の金属もしくはセラミックスを介在させることにより、基板温度を効率良く制御することによって達成される。すなわち、高温プラズマから作られたプラズマジェットの熱量はプラズマの基板照射によって伝達されるが、基板の熱容量は該基板の材質および大きさによって異なるので、伝達されるプラズマジェットの熱量に対応して、冷却される固体表面と基板との間に挿入する介在物の材質と大きさを選択することにより、基板温度を自在に制御できるのである。

【0008】 例えば、プラズマジェットの熱量が小さいときに基板温度を高めたい場合は、熱伝導率が小さく、形状の大きな介在物（窒化珪素、アルミナなどのセラミックス）を挿入すればよい。また、セラミックスの介在物挿入で基板温度が高すぎてしまう場合には、熱伝導率が大きい材質（銅などの金属）を挿入すればよい。更に、材質の異なる介在物（銅とアルミナなど）を重ねて挿入しても基板温度の制御は可能である。このように、

プラズマジェットの熱量に応じて、材質、形状を使い分ければ、ダイヤモンドを容易に合成できる。

【0009】

【作用】本発明のように、冷却された固体表面と基板との間に、金属もしくはセラミックスを介在させると、冷却された固体表面と基板との間の熱抵抗を変えることができる。従って、介在物の材質や大きさにより前記熱抵抗を種々に変えることができるため、基板を変えても放電電力、ガス流量、プラズマ発生源と基板との距離を変化させることなく基板温度を制御でき、ダイヤモンドを合成できる。

【0010】

【実施例】

【0011】

【実施例1】以下実施例図面を参照して本発明を詳述する。図1は本発明1を実施するために用いた装置の断面図であり、真空チャンバ1には、プラズマ発生源2、ダイヤモンドの原料となる有機化合物ガスを供給するためのガス導入管3、水冷構造で回転かつ鉛直・水平方向へ自在に移動できる基板ホルダ4、真空ゲージ5及び排気装置6が取り付けられている。

【0012】プラズマ発生源2は、無酸素鋼からなる円形中心孔の陽極7と、前記陽極7の中央に位置するトリウム入りタンクステンからなる陰極8およびガス導入管9より構成され、アーク放電を発生させる点火用電源10とプラズマジェット引き出し用定電流直流電源11が並列に接続されている。なお、真空チャンバ1、基板ホルダ4、陽極7および陰極8は、発生したプラズマジェットの熱で溶融やガス放出が起こらないように水冷されている。

【0013】図1において、基板ホルダ4に直径40mm×厚さ1mmのタンクステン基板12を裏側に銀ペーストを塗布して直径60mm×厚さ10mmの銅円板13に固定し、銅円板13と基板ホルダ4との間に直径40mm×厚さ3mmの空化珪素製円板14を2枚挿入して、真空チャンバ1内を排気装置6により真空ゲージ5の読みが0.6Paになるまで排気した後、ガス導入管9から放電ガスとしてアルゴンガスを圧力1.5kg/cm²、流量1.5l/minでプラズマ発生源2の陽極7と陰極8の間に流し、点火用電源10でアーク放電を発生させ、前記ガス導入管9より水素ガスを圧力1.5kg/cm²、流量2.1l/minで加えた。更に、定電流直流電源11で150Aの電流を電極間に印加してプラズマジェット15を引き出し、ガス導入管3よりダイヤモンドの原料となるメタンガスを圧力0.5kg/cm²、流量0.075l/minでプラズマジェット15に供給した。このときの真空チャンバ1内の圧力は6kPaであった。

【0014】基板12とプラズマ発生源2との距離を70mmに設定し、移動可能な基板ホルダ4で基板12を

プラズマ発生源2に近づけると、基板温度は950℃になつた。その後、前記基板ホルダ4を回転と同時に水平移動させながら90分照射した。生成した被膜16は、直径30mmの大きさで、ラマン分光法で分析したところ、1333cm⁻¹の位置に鋭いダイヤモンドのラマンスペクトルが得られ、ダイヤモンドの合成を確認できた。

【0015】これに対し、本実施例1による合成条件を用いて、空化珪素製円板14を挿入しないで基板ホルダ4を基板12とプラズマ発生源2との距離が70mmの位置に移動させると、基板温度は700℃までしか上昇せず、この状態で前記基板ホルダ4を回転、水平移動させながら90分のプラズマジェット照射を行なつたところ、白色の被膜が得られた。ラマン分光法による分析結果では、1333cm⁻¹の位置にダイヤモンドのラマンスペクトルが得られず、フーリエ変換赤外分光法によって、水素を多量に含んだ有機物膜であると断定された。

【0016】

【実施例2】図2は本発明2を実施するために用いた装置の断面図であり、真空チャンバ1には、プラズマ発生源2、水冷構造で回転かつ鉛直・水平方向へ自在に移動できる基板ホルダ4、真空ゲージ5及び排気装置6が取り付けられている。

【0017】プラズマ発生源2は、無酸素鋼からなる円形中心孔の陽極7と、前記陽極7の中央に位置するトリウム入りタンクステンからなる陰極8およびガス導入管9より構成され、アーク放電を発生させる点火用電源10とプラズマジェット引き出し用定電流直流電源11が並列に接続されている。なお、真空チャンバ1、基板ホルダ4、陽極7および陰極8は、発生したプラズマジェットの熱で溶融やガス放出が起こらないように水冷されている。

【0018】図2において、基板ホルダ4に直径40mm×厚さ1mmのタンクステン基板12を裏側に銀ペーストを塗布して直径60mm×厚さ10mmの銅円板13に固定し、銅円板13と基板ホルダ4との間に直径40mm×厚さ3mmの空化珪素製円板14を2枚挿入して、真空チャンバ1内を排気装置6により真空ゲージ5の読みが0.6Paになるまで排気した後、ガス導入管9から放電ガスとしてアルゴンガスを圧力1.5kg/cm²、流量1.5l/minでプラズマ発生源2の陽極7と陰極8の間に流し、点火用電源10でアーク放電を発生させ、前記ガス導入管9より水素ガスを圧力1.5kg/cm²、流量1.5l/minで加えた。更に、定電流直流電源11で150Aの電流を電極間に印加してプラズマジェット15を引き出し、前記ガス導入管9にダイヤモンドの原料となるメタンガスを圧力0.5kg/cm²、流量0.075l/minで供給した。このときの真空チャンバ1内の圧力は6kPaであった。

【0019】基板12とプラズマ発生源2との距離を70mmに設定し、移動可能な基板ホルダ4で基板12を

プラズマ発生源2に近づけると、基板温度は950℃になつた。その後、前記基板ホルダ4を回転と同時に水平移動させながら80分照射した。生成した被膜16は、直徑30mmの大きさで、ラマン分光法で分析したところ、 1333 cm^{-1} の位置に鋭いダイヤモンドのラマンスペクトルが得られ、ダイヤモンドの合成を確認できた。

【0020】これに対し、本実施例2による合成条件を用いて、空化珪素製円板14を挿入しないで基板ホルダ4を基板12とプラズマ発生源2との距離が70mmのところに移動させると基板温度は700℃までしか上昇せず、この状態で基板ホルダ4を回転、水平移動させながら80分のプラズマジェット照射を行なつたところ、白色の被膜が得られた。ラマン分光法による分析結果では、 1333 cm^{-1} の位置にダイヤモンドのラマンスペクトルが得られず、フーリエ変換赤外分光法によって、水素を多量に含んだ有機物膜であると断定された。

【0021】

【実施例3】図1に示した装置を用いて、介在物に金属の無酸素鋼円板を使用した場合の実施例について説明する。図1と同様に、基板ホルダ4に直径40mm×厚さ1mmのタングステン基板12を裏側に銀ペーストを塗布して直徑60mm×厚さ10mmの鋼円板13に固定し、鋼円板13と基板ホルダ4との間に直徑60mm×厚さ5mmの無酸素鋼円板を2枚挿入して、真空チャンバ1内を排気装置6により真空ゲージ5の読みが0.6Paになるまで排気した後、ガス導入管9から放電ガスとしてアルゴンガスを圧力1.5kg/cm²、流量15l/minでプラズマ発生源2の陽極7と陰極8の間に流し、点火用電源10でアーク放電を発生させ、前記ガス導入管9より水素ガスを圧力1.5kg/cm²、流量2l/minで加えた。更に、定電流直流電源11で150Aの電流を電極間に印加してプラズマジェット15を引き出し、ガス導入管3よりダイヤモンドの原料となるメタンガスを圧力0.5kg/cm²、流量0.075l/minでプラズマジェット15に供給した。このときの真空チャンバ1内の圧力は6kPaであった。

【0022】基板12とプラズマ発生源2との距離を70mmに設定し、移動可能な基板ホルダ4で基板12をプラズマ発生源2に近づけると、基板温度は850℃になつた。その後、前記基板ホルダ4を回転と同時に水平移動させながら80分照射した。生成した被膜16は、直徑30mmの大きさで、ラマン分光法で分析したところ、 1333 cm^{-1} の位置に鋭いダイヤモンドのラマンスペクトルが得られ、ダイヤモンドの合成を確認できた。

【0023】これに対し、本実施例2による合成条件を用いて、空化珪素製円板14を挿入しないで基板ホルダ4を基板12とプラズマ発生源2との距離が70mmのところに移動させると基板温度が700℃しか上昇せ

ず、前記基板ホルダ4を回転、水平移動させながら80分のプラズマジェット照射を行なつたところ、白色の被膜が得られた。ラマン分光法による分析結果では、 1333 cm^{-1} の位置にダイヤモンドのラマンスペクトルが得られず、フーリエ変換赤外分光法によって、水素を多量に含んだ有機物膜であると断定された。

【0024】

【実施例4】図1に示した装置を用いて、基板をモリブデン（直徑40mm×1mm）とし、介在物に金属の無酸素鋼円板を使用した場合の実施例について説明する。図1において、基板ホルダ4にモリブデン基板12を裏側に銀ペーストを塗布して直徑60mm×厚さ10mmの鋼円板13に固定し、鋼円板13と基板ホルダ4との間に直徑60mm×厚さ5mmの無酸素鋼円板を2枚挿入して、真空チャンバ1内を排気装置6により真空ゲージ5の読みが0.6Paになるまで排気した後、ガス導入管9から放電ガスとしてアルゴンガスを圧力1.5kg/cm²、流量15l/minでプラズマ発生源2の陽極7と陰極8の間に流し、点火用電源10でアーク放電を発生させ、前記ガス導入管9より水素ガスを圧力1.5kg/cm²、流量2l/minで加えた。更に、定電流直流電源11で150Aの電流を電極間に印加してプラズマジェット15を引き出し、ガス導入管3よりダイヤモンドの原料となるメタンガスを圧力0.5kg/cm²、流量0.075l/minでプラズマジェット15に供給した。このときの真空チャンバ1内の圧力は6kPaであった。

【0025】基板12とプラズマ発生源2との距離を70mmに設定し、移動可能な基板ホルダ4で基板12をプラズマ発生源2に近づけると、基板温度は850℃になつた。その後、前記基板ホルダ4を回転と同時に水平移動させながら90分照射した。生成した被膜16は、直徑30mmの大きさで、ラマン分光法で分析したところ、 1333 cm^{-1} の位置に鋭いダイヤモンドのラマンスペクトルが得られ、ダイヤモンドの合成を確認できた。

【0026】これに対し、本実施例2による合成条件を用いて、空化珪素製円板14を挿入しないで基板ホルダ4を基板12とプラズマ発生源2との距離が70mmのところに移動させると基板温度が700℃までしか上昇せず、前記基板ホルダ4を回転、水平移動させながら90分のプラズマジェット照射を行なつたところ、白色の被膜が得られた。ラマン分光法による分析結果では、 1333 cm^{-1} の位置にダイヤモンドのラマンスペクトルが得られず、フーリエ変換赤外分光法によって、水素を多量に含んだ有機物膜であると断定された。

【0027】図3は、冷却された固体表面と基板との間に、空化珪素円板（直徑40mm×板厚3mm×2枚）または無酸素鋼円板（直徑60mm×板厚5mm×2枚）を介在させた場合の固定されたモリブデン基板（5

7

$0\text{ mm} \times 18\text{ mm} \times 6.5\text{ mm}$ の表面温度を測定したものである。測定は、加工性が比較的よいモリブデン材の基板側面に設けた3箇所の穴に熱電対を差し込んで行ない、すべての場合について放電電力、ガス流量、プラズマ発生源と基板との距離を同じにした。比較のため介在物がない場合の測定結果も記した。

【0028】基板温度は、介在物がない場合、銅円板、窒化珪素円板を介在させた場合の順に高くなり、熱抵抗が大きくなるにしたがって基板温度が上昇することを確認した。なお、介在物の材質・形状を変えれば、図3の基板表面の温度分布曲線は異なり、種々の材質・形状の介在物について基板表面の温度分布を測定すれば、プラズマジェットの熱量に応じて基板温度をより正確に制御することが可能になる。

【0029】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、冷却された固体表面と基板との間に介在物を挿入するという簡単な方法で、冷却された固体表面と基板との間の熱抵抗を容易に変えられるため、基板の材質やサイズに合わせて基板温度を制御することができる。そのため、基板を回転し水平移動させてダイヤモンドの成膜面積を拡大する場合において、基板の移動により低下する基板温度を介在物の挿入で高め、ダイヤモンド合成に適する基板温度とすることが可能となる。また、基板を移動させな

い場合（基板ホルダを固定した場合）のダイヤモンド合成条件を適用することが可能になり、放電電力、ガス流量、プラズマ発生源と基板との距離を変えずに、効率よくダイヤモンドを合成できる。更に、前述したように基板を移動（基板ホルダを回転や水平に移動させる場合）させてダイヤモンドを合成することが容易になることで、平坦化した膜厚分布のない大面積のダイヤモンド膜が得られるという効果も奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施装置としてのプラズマジェットCVD装置を示す断面図である。

【図2】 本発明の実施装置としてのプラズマジェットCVD装置を示す断面図である。

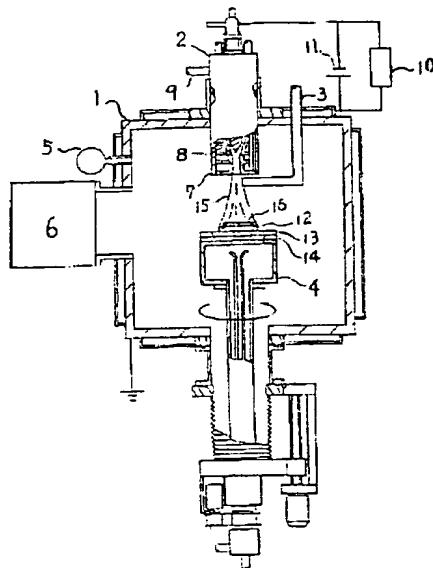
【図3】 冷却された固体表面と基板との間に挿入する介在物と基板の表面温度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1は真空チャンバー、2はプラズマ発生源、3はダイヤモンド原料供給用ガス導入管、4は回転式水冷基板ホルダ、5は真空ゲージ、6は排気装置、7は陽極、8は陰極、9はガス導入管、10は点火用電源、11は定電流直流電源、12はタンクステン基板、13は銅円板、14は窒化珪素円板、15はプラズマジェット、16は被膜である。

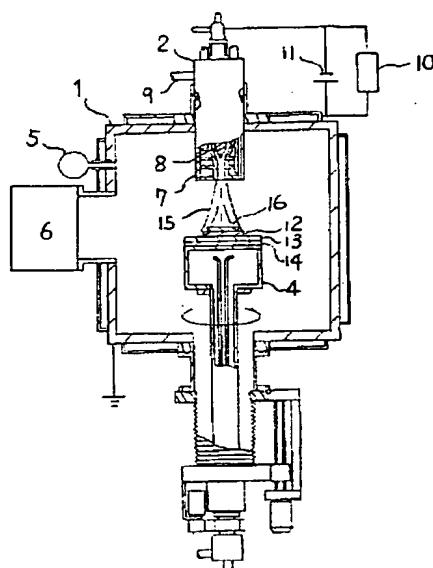
【図1】

図1



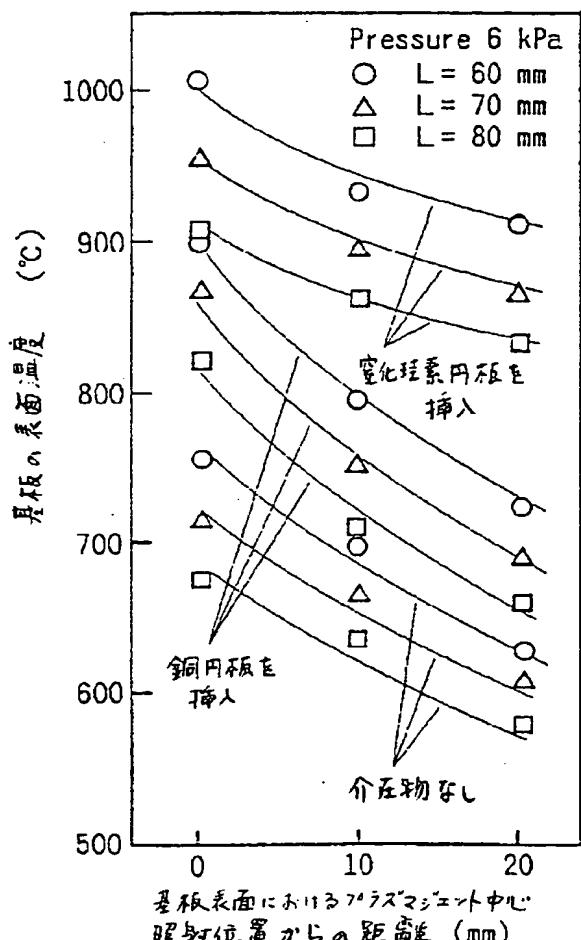
【図2】

図2



【図3】

図 3



(L は プラズマ発生源と基板との距離)